

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP2005/023798

International filing date: 26 December 2005 (26.12.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-380168
Filing date: 28 December 2004 (28.12.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 09 February 2006 (09.02.2006)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 4 年 1 2 月 2 8 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 3 8 0 1 6 8

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号
J P 2 0 0 4 - 3 8 0 1 6 8
The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

出 願 人
Applicant(s): 松下電器産業株式会社
国立大学法人大阪大学

2 0 0 6 年 1 月 3 0 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

中 嶋



【書類名】 特許願
【整理番号】 2047560148
【提出日】 平成16年12月28日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C30B 29/36
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内
 【氏名】 北岡 康夫
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府吹田市山田丘 2 番 1 号 大阪大学大学院工学研究科内
 【氏名】 森 勇介
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府吹田市山田丘 2 番 1 号 大阪大学大学院工学研究科内
 【氏名】 佐々木 孝友
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府吹田市山田丘 2 番 1 号 大阪大学大学院工学研究科内
 【氏名】 川村 史朗
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府吹田市山田丘 2 番 1 号 大阪大学大学院工学研究科内
 【氏名】 川原 実
【特許出願人】
 【持分】 50/100
 【識別番号】 000005821
 【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社
【特許出願人】
 【持分】 50/100
 【識別番号】 504176911
 【氏名又は名称】 国立大学法人 大阪大学
【代理人】
 【識別番号】 1100000040
 【氏名又は名称】 特許業務法人池内・佐藤アンドパートナーズ
 【代表者】 池内 寛幸
 【電話番号】 06-6135-6051
 【連絡先】 担当は辻丸光一郎
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 139757
 【納付金額】 8,000円
【その他】 国等以外のすべての者の持分の割合 5 0 / 1 0 0
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0108331
 【包括委任状番号】 0413931

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

炭化珪素（S i C）単結晶の製造方法であって、アルカリ金属フラックス中において、シリコン（S i）と炭素（C）とを反応させることにより、炭化珪素（S i C）単結晶を生成若しくは成長させる製造方法。

【請求項 2】

前記シリコン（S i）および前記炭素（C）とを含む結晶原料が溶解している前記アルカリ金属フラックスを準備し、これを冷却することにより、前記炭化珪素（S i C）単結晶を生成若しくは成長させる請求項 1 記載の製造方法。

【請求項 3】

前記アルカリ金属フラックス中に温度勾配を形成し、前記温度勾配の高温領域において、前記シリコン（S i）および前記炭素（C）とを含む結晶原料を溶解させ、前記温度勾配の低温領域において、前記炭化珪素（S i C）単結晶を生成若しくは成長させる請求項 1 記載の製造方法。

【請求項 4】

前記アルカリ金属フラックスが、リチウム（L i）を含むフラックスである請求項 1 から 3 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 5】

前記単結晶の生成若しくは成長が、加熱雰囲気で行われ、前記加熱温度が 1 5 0 0℃以下である請求項 1 から 4 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 6】

前記反応が、反応容器中で行われ、前記炭素（C）が、前記反応容器の材料成分から供給される請求項 1 から 5 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 7】

予め準備した炭化珪素（S i C）結晶を種結晶とし、この種結晶を核として新たな炭化珪素（S i C）単結晶を成長させる請求項 1 から 6 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 8】

炭化珪素（S i C）単結晶であって、請求項 1 から 7 のいずれかに記載の製造方法により得られた炭化珪素（S i C）単結晶。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 炭化珪素（SiC）単結晶の製造方法およびそれにより得られた炭化珪素（SiC）単結晶

【技術分野】

【0001】

本発明は、炭化珪素（SiC）単結晶の製造方法およびそれにより得られた炭化珪素（SiC）単結晶に関する。

【背景技術】

【0002】

炭化珪素（SiC）単結晶は、広いバンドギャップ、高い熱伝導性、高い絶縁電界、大きな飽和電子速度を有している有望な半導体材料である。このような特性をもつことにより、SiC単結晶から製造した半導体デバイスは、高い動作温度で、高速、高出力レベルで動作させることが可能であるため、例えば、車載用パワーデバイスやエネルギーデバイス用として有望な半導体デバイスである。

【0003】

従来のSiC単結晶の成長方法としては、昇華法、アチソン法、液相成長などが知られている。昇華法は、SiCを原料とし、これを過熱し昇華させて低温部に単結晶を析出させる方法である。アチソン法は、炭素と珪石を高温反応させる方法である。液相成長は、炭素坩堝内で珪素を溶解し、高温で炭素と珪素を反応させ、単結晶を析出させる方法である。しかしながら、従来の成長方法には、下記に示すように、様々な問題がある。まず、昇華法では、得られた単結晶にマイクロパイプ、積層欠陥などが多数存在することが知られている。これは、昇華する際、原料が、Si、SiC₂、Si₂Cとなって気化するため、これらのガス分圧を化学量論的組成に制御することが困難であり、このため前述の欠陥が形成されると考えられる。また、液相成長では、珪素溶液中への炭素の溶解量が小さいため大きな結晶を成長させることが困難である。

【0004】

近年、前述の従来法の問題を解決するために、液相成長方法において、SiとCと遷移金属とを含む原料を熔融して融液とし、前記融液に種結晶を接触させて、SiC単結晶を製造する方法が報告された（特許文献1、2、3）。この方法では、黒鉛坩堝にSi_{0.8}Ti_{0.2}となる組成の原料を挿入し、大気圧のAr雰囲気の前記坩堝を1850℃まで加熱して前記原料を溶解させた後、この融液中に黒鉛が溶解するように1850℃で5時間保持し、その後、6H-SiC種結晶を融液中に浸漬し、0.5℃/minの速度で1650℃まで冷却するという方法である。この方法により、732μm厚みのSiC結晶が形成されたことが報告されている。しかしながら、この方法は、結晶成長に高温を要するという問題がある。すなわち、Siの融点が1414℃、Cの融点が3500℃、Tiの融点が1675℃、SiCの融点が2545℃であり、すくなくとも1700℃以上の高温条件が必要となる。特に、Tiなどの遷移金属を用いた場合、融点が高いため、低温での結晶成長が困難である。また、昇華法においても、高温条件が必要となる。一般に、高品質で大型のSiC単結晶基板を、低コストで作製するためには、1500℃以下の低温条件で前記単結晶を製造する必要があるといわれている。

【特許文献1】 特開2000-264790

【特許文献2】 特開2002-356397

【特許文献3】 特開2004-2173

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

そこで、本発明は、低コストでバルク状の大きな炭化珪素（SiC）単結晶を製造可能な炭化珪素（SiC）の製造方法の提供を目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

前記目的を達成するために、本発明の製造方法は、炭化珪素（SiC）単結晶の製造方法であって、アルカリ金属フラックス中において、シリコン（Si）と炭素（C）とを反応させることにより、炭化珪素（SiC）単結晶を生成若しくは成長させる製造方法である。

【発明の効果】

【0007】

このように、本発明の製造方法では、アルカリ金属フラックス中において、シリコン（Si）と炭素（C）とを反応させるため、例えば、1500℃以下の温度条件であっても、炭化珪素（SiC）単結晶の製造が可能である。このため、本発明の製造方法によれば、低コストでバルク状の大きな炭化珪素（SiC）単結晶の製造が可能となる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

本発明の製造方法において、前記シリコン（Si）および前記炭素（C）とを含む結晶原料が溶解している前記アルカリ金属フラックスを準備し、これを冷却することにより、前記炭化珪素（SiC）単結晶を生成若しくは成長させることが好ましい。

【0009】

本発明の製造方法において、前記アルカリ金属フラックス中に温度勾配を形成し、前記温度勾配の高温領域において、前記シリコン（Si）および前記炭素（C）とを含む結晶原料を溶解させ、前記温度勾配の低温領域において、前記炭化珪素（SiC）単結晶を生成若しくは成長させることが好ましい。

【0010】

本発明の製造方法において、前記アルカリ金属フラックスが、リチウム（Li）を含むフラックスであることが好ましく、特に好ましくは、リチウム単体のフラックスである。なお、本発明は、これに制限されず、前記フラックスは、ナトリウム（Na）およびカリウム（K）などのその他のアルカリ金属を含んでいてもよく、アルカリ土類金属（例えば、カルシウム）等のその他の元素を含んでいても良い。

【0011】

本発明の製造方法において、前記単結晶の生成若しくは成長が、加熱雰囲気で行われ、前記加熱温度が1500℃以下であることが好ましい。なお、本発明の製造方法において、加熱雰囲気の具体的条件は、例えば、200～1500℃の範囲、好ましくは、400～1500℃の範囲、より好ましくは、600～1400℃の範囲である。また、後述のように、本発明の製造方法において、前記単結晶の生成および成長は、加圧雰囲気で行うことが好ましく、この条件は、例えば、0.1～100MPaの範囲、好ましくは、0.1～10MPaの範囲、より好ましくは、0.1～1MPaの範囲である。また、前記単結晶の生成若しくは成長は、不活性ガス雰囲気で行うことが好ましく、より好ましくは、アルゴン（Ar）ガス雰囲気である。

【0012】

本発明の製造方法において、フラックス成分であるアルカリ金属、珪素（Si）および炭素（C）の割合は、特に制限されない。例えば、フラックス成分としてリチウム（Li）を単体で使用する場合、Li、SiおよびCの割合（mol比）は、例えば、Li：Si：C＝1：0.01～100：0.01～100であり、好ましくは、Li：Si：C＝1：0.01～10：0.01～10であり、より好ましくは、Li：Si：C＝1：0.01～1：0.01～1である。

【0013】

本発明の製造方法において、前記反応が、反応容器中で行われ、前記炭素（C）が、前記反応容器の材料成分から供給されることが好ましい。

【0014】

本発明の製造方法において、予め準備した炭化珪素（SiC）結晶を種結晶とし、この種結晶を核として新たな炭化珪素（SiC）単結晶を成長させることが好ましい。前記種結晶は、基板状であることが好ましく、この場合、別の材質の基板の表面に薄膜状に炭化

珪素（S i C）結晶が形成されたものであってもよい。

【0015】

つぎに、本発明の炭化珪素（S i C）単結晶は、前記本発明の製造方法により得られた炭化珪素（S i C）単結晶である。この炭化珪素（S i C）単結晶は、従来法により製造されたものより、高品質である。

【0016】

つぎに、本発明の製造方法について例をあげて説明する。

【0017】

図1に、本発明の製造方法に使用する装置の一例を示す。図示のように、この装置は、ガスタンク11、圧力調節器12、電気炉14および耐熱耐圧容器13から構成されている。前記電気炉14としては、例えば、抵抗加熱ヒータがある。また、前記電気炉14は、断熱材を使用してもよい。ガスタンク11には、アルゴン（A r）などの不活性ガスが充填されている。ガスタンク11は、パイプで耐圧耐熱容器13と連結しており、その途中に圧力調節器12が配置されている。圧力調節器12より、ガスタンク11では、例えば、1～100 a t mのガス圧に調整して耐圧耐熱容器13中に供給できる。雰囲気圧力を加圧条件にすることで、フラックス成分（例えば、リチウム）の蒸発を抑制することができる。なお、同図において、16はリーク用バルブである。耐圧耐熱容器13は、例えば、ステンレス容器等が使用される。耐熱耐圧容器13は、電気炉14内に配置され、これにより加熱される。耐熱耐圧容器13内には坩堝15が配置され、坩堝材料としてはタングステン（W）やS U Sなどのリチウム金属に耐性のある材料が用いられる。なお、前述のように、黒鉛坩堝等のように、炭素系素材から形成された坩堝を使用してもよい。前記坩堝15中に、原料であるシリコン（S i）および炭素（C）が配置される。なお、本発明において、その他の成分を配置することもでき、例えば、ドーピング用の不純物を加えてもよい。P型ドーピング材料としてはA 1やBがあり、N型ドーピング材料としてはNやPなどがある。

【0018】

この装置を用いたS i C単結晶の製造は、例えば、次のようにして実施することができる。まず、グローブボックスの中で、リチウムとシリコンと炭素とを秤量して坩堝15内に入れ、この坩堝15を耐圧耐熱容器13内にセットする。そして、ガスタンク11から、前記耐熱耐圧容器13内にアルゴンガスを供給する。この際、圧力調節器12により所定の圧力に調節する。そして、電気炉14によって耐熱耐圧容器13内を加熱する。すると、坩堝13内では、リチウムの沸点が1327℃であるため、まずリチウムが溶解してフラックス（融液）が形成され、この中にシリコンと炭素が溶解し、混合融液が形成される。融液の温度は、200～1500℃に保持することができる。雰囲気圧力を増加させることによりさらに融液温度を上げることができ、シリコンや炭素の溶解度を向上させることが可能である。雰囲気圧力は前述のとおりである。雰囲気ガスとしては、A rガス以外に、メタンやプロパンなどの炭化水素ガスなどを用いることもできる。そして、混合融液の温度を一定に保持し、シリコンと炭素を十分に溶解させた後、融液温度を降下させることで、S i C単結晶を生成若しくは成長させることができる。温度降下率（温度降下速度）は、0.1～100℃／hの範囲であることが望ましい。この他に、前記フラックス中に温度勾配を形成し、結晶原料の溶解と単結晶の生成若しくは成長とを、同時に実施することも可能である。この方法は、例えば、前記フラックスにおいて、結晶原料が溶解する温度領域（高温領域）および単結晶が生成若しくは成長する温度領域（低温領域）の2種類の温度が異なる領域を設ける方法である。前記高温領域と低温領域との温度差は、10～500℃の範囲が好ましい。また、種結晶を使用する場合、この種結晶およびその周囲を低温領域とすることが好ましい。前記フラックスにおいて、温度勾配を形成する方法としては、例えば、つぎの方法がある。すなわち、まず、フラックス（融液）の入った坩堝の底に、原料であるS iとCを充填する。坩堝の底部には原料であるシリコンと炭素を充填し、坩堝上部に種結晶である炭化珪素を固定する。加熱ヒーターを2ゾーン化し、原料部である坩堝底部と、種結晶が固定された成長部の温度に差を形成する。坩堝底部を高温

に設定し、成長部を低温に設定することで、フラックス（融液）中に原料が溶解し、融液中にシリコンと炭素が溶解し反応して、低温部にある種結晶上で単結晶が成長する。

【0019】

本発明の製造方法において、成長温度を増加させることにより、 4H-SiC や 6H-SiC などの炭化珪素を従来よりも低温で成長させることができる可能性がある。

【実施例1】

【0020】

本実施例は、図1に示した結晶成長装置を用いて炭化珪素（ SiC ）単結晶を製造した例である。図1に示す装置において、電気炉14は、抵抗加熱ヒータと断熱材とから構成されている。前記抵抗加熱ヒータにおいて、 1000°C 以下で使用する場合は、発熱体としてカンタル線を用いることができるため、装置の構成が簡単になる。また、前記抵抗加熱ヒータにおいて、 1500°C まで加熱する場合には、 MoSi_2 などが用いられる。電気炉14内には、耐熱耐圧容器13が設置される。耐熱耐圧容器13内にはタングステン（ W ）坩堝15が配置され、坩堝15内にフラックス原料および結晶原料が充填される。耐熱耐圧容器13内の雰囲気は、ガスボンベ11から供給される Ar ガスにより圧力とともに調整される。

【0021】

さらに、 W 坩堝15内に、高純度の黒鉛坩堝を設置し、その中に金属リチウム（ Li ） 1.2g （ $=0.1739\text{mol}$ ）とシリコン（ Si ） 1.1g （ $=0.039\text{mol}$ ）を配置した。なお、結晶原料である炭素（ C ）は、前記黒鉛坩堝の材料成分から供給される。耐熱耐圧容器13内は Ar 雰囲気に置換した。つぎに、電気炉14内の温度を 850°C まで加熱し、リチウム（ Li ）と炭素（ C ）とを溶解してフラックス（溶液）を形成し、 Li 融液中にシリコンと炭素を過飽和まで溶解させるため、24時間保持した。その後、 700°C まで72時間で冷却を続けた。その後、室温まで自然冷却させて、目的とする炭化珪素（ SiC ）単結晶を得た。得られた単結晶を、図2および図3の写真に示す。図2は、黒鉛坩堝側壁に形成した炭化珪素単結晶である。図3は、その拡大図である。このようにして得られた炭化珪素（ SiC ）単結晶について、X線回折により評価した。図4は、 $\omega/2\theta$ スキャン（結晶と検出器を回転）の結果を示すチャートである。図示のように、炭素の強いピークとともに、 3C-SiC と 2H-SiC のピークデータと一致する回折ピークが得られた。つぎに、図2に示す単結晶の表面のみについて、図5の模式図に示すような平行ビーム法によりX線回折評価をした。図示のように、この評価では、X線を 3.7 度から入射し、サンプルからの回折光を検出器で検出する。検出器の前には平行ビームのみを取り出すためのソーラスリットが配置され、高い分解能で信号を検出する。図5のチャートに、この分析結果を示す。図6は、図5のチャートのバックグラウンドを除去したピークデータである。図示のように、この評価により、 2H-SiC のピークデータと一致する回折ピークが得られた。微弱信号ではあるが、 3C-SiC のピークも得られた。これらの結果により、前記単結晶が、炭化珪素（ SiC ）単結晶であることが確認できた。なお、前記X線源は、特に制限されないが、例えば、 $\text{CuK}\alpha$ 線等が使用できる。また、前記X線回折に使用する前記第1結晶も特に制限されず、例えば、 InP 結晶や Ge 結晶等が使用できる。

【産業上の利用可能性】

【0022】

以上のように、本発明の製造方法によれば、低コストでバルク状の大きな炭化珪素（ SiC ）単結晶を製造可能である。本発明の製造方法により得られた炭化珪素（ SiC ）単結晶は、例えば、車載用パワーデバイスやエネルギーデバイス用の半導体デバイスとして好ましく使用でき、その用途は制限されず、広範囲である。

【図面の簡単な説明】

【0023】

【図1】図1は、本発明の製造方法に使用する製造装置の一例の概略を示す図である。

【図 2】 図 2 は、本発明の製造方法の一実施例で得られた S i C 単結晶の写真である。

【図 3】 図 3 は、前記 S i C 単結晶の拡大写真である。

【図 4】 図 4 は、前記 S i C 単結晶の X 線回折評価の結果を示すチャート図である。

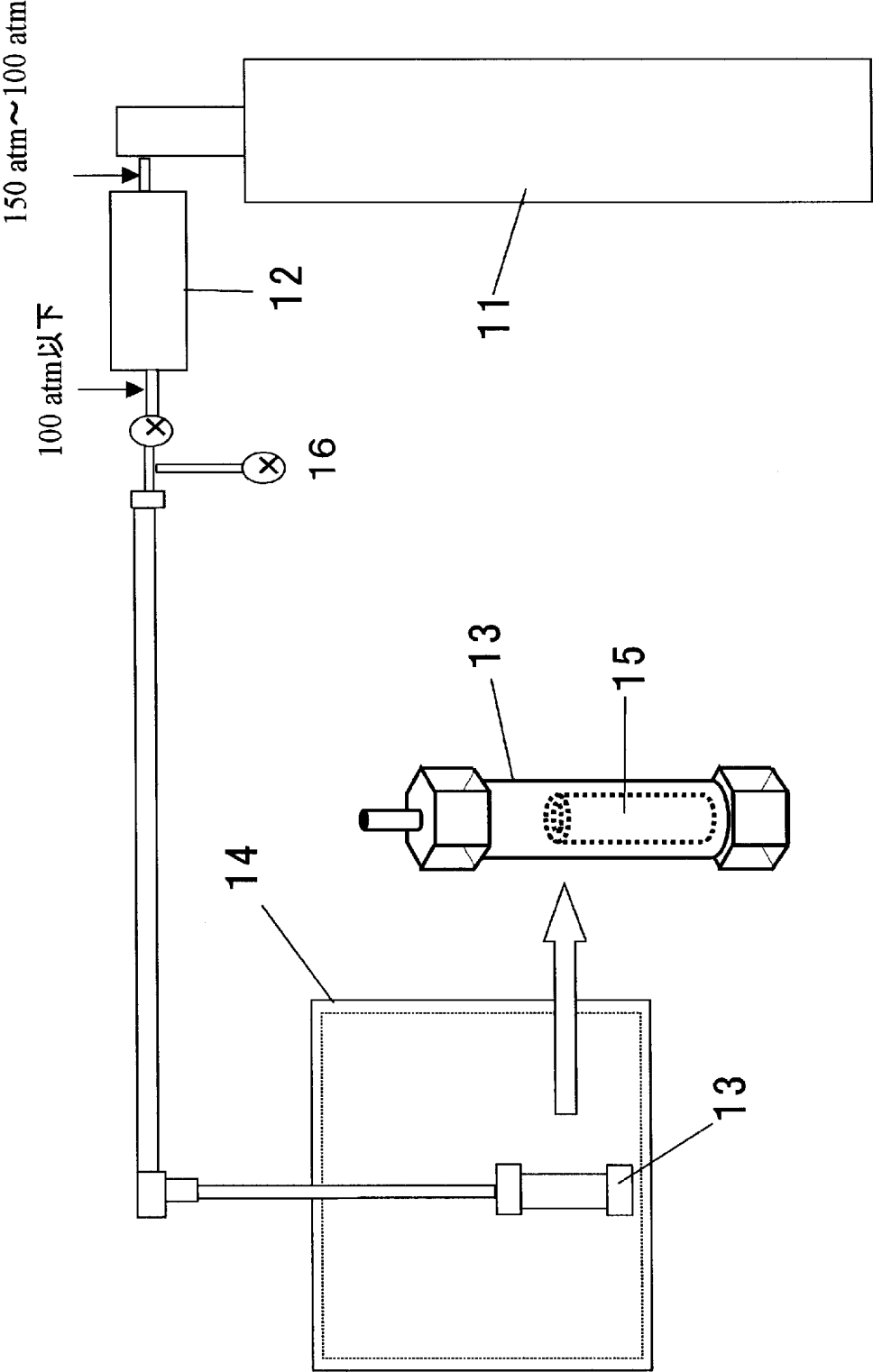
【図 5】 図 5 は、X 線回析の手法を示す模式図および前記 S i C 単結晶の X 線回折評価の結果を示す別のチャート図である。

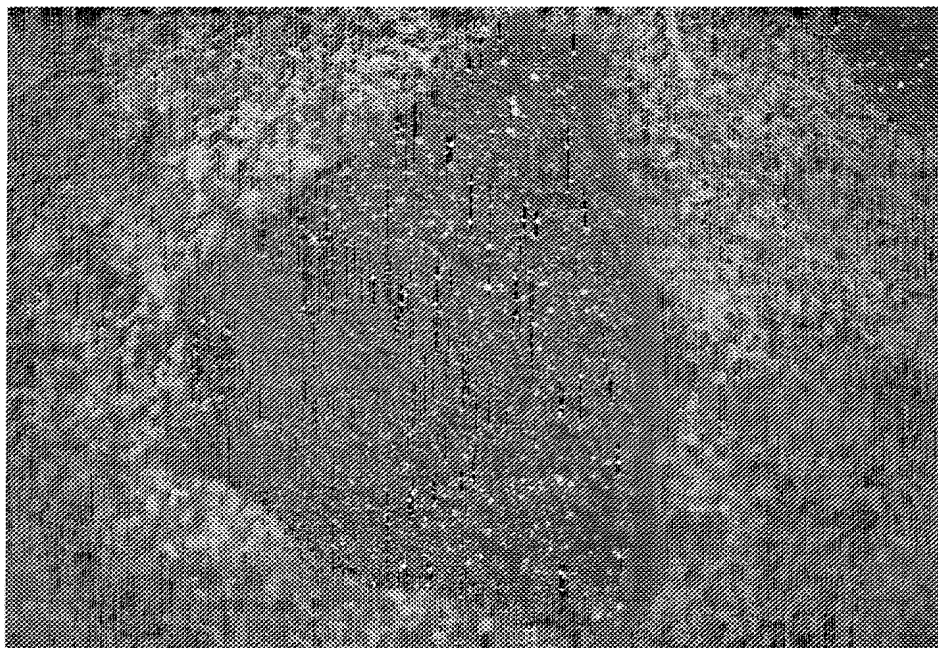
【図 6】 図 6 は、前記 S i C 単結晶の X 線回折評価の結果をさらに別のチャート図である。

【符号の説明】

【 0 0 2 4 】

- 1 1 ガスタンク
- 1 2 圧力調整器
- 1 3 電気炉
- 1 4 耐熱耐圧容器
- 1 5 坩堝
- 1 6 リーク用バルブ



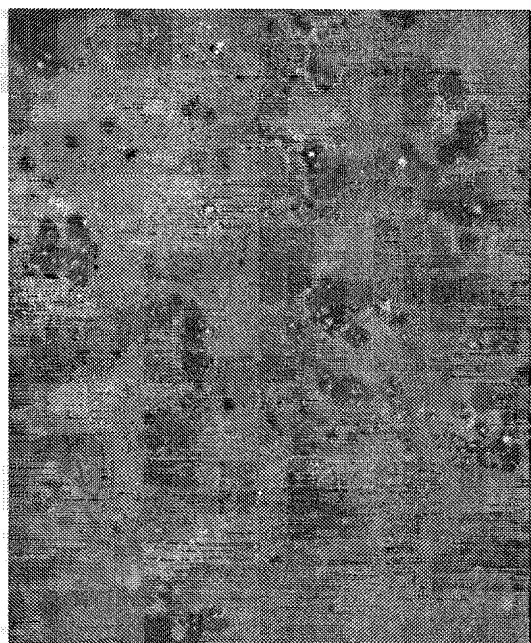


5mm

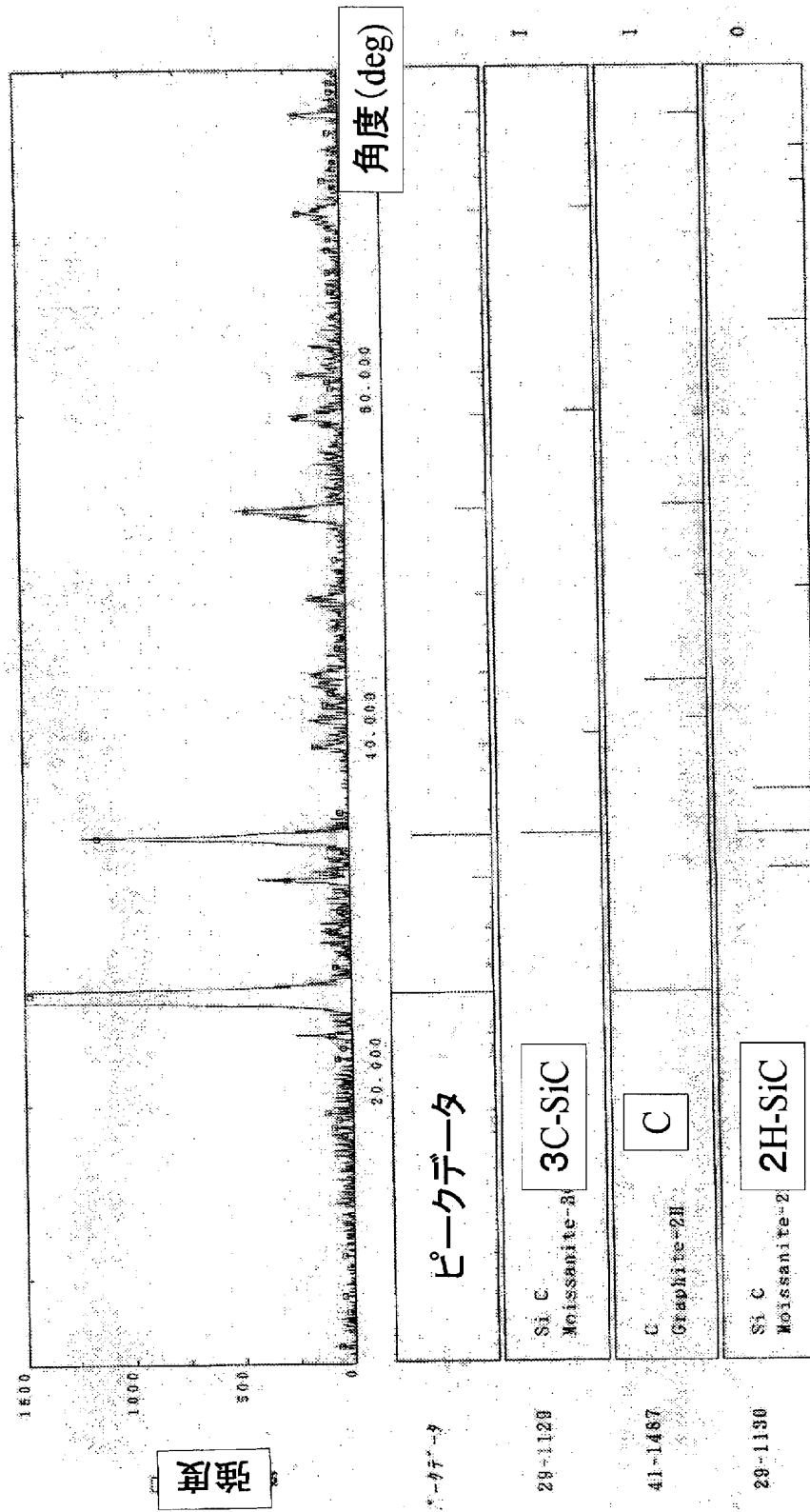
拡大図

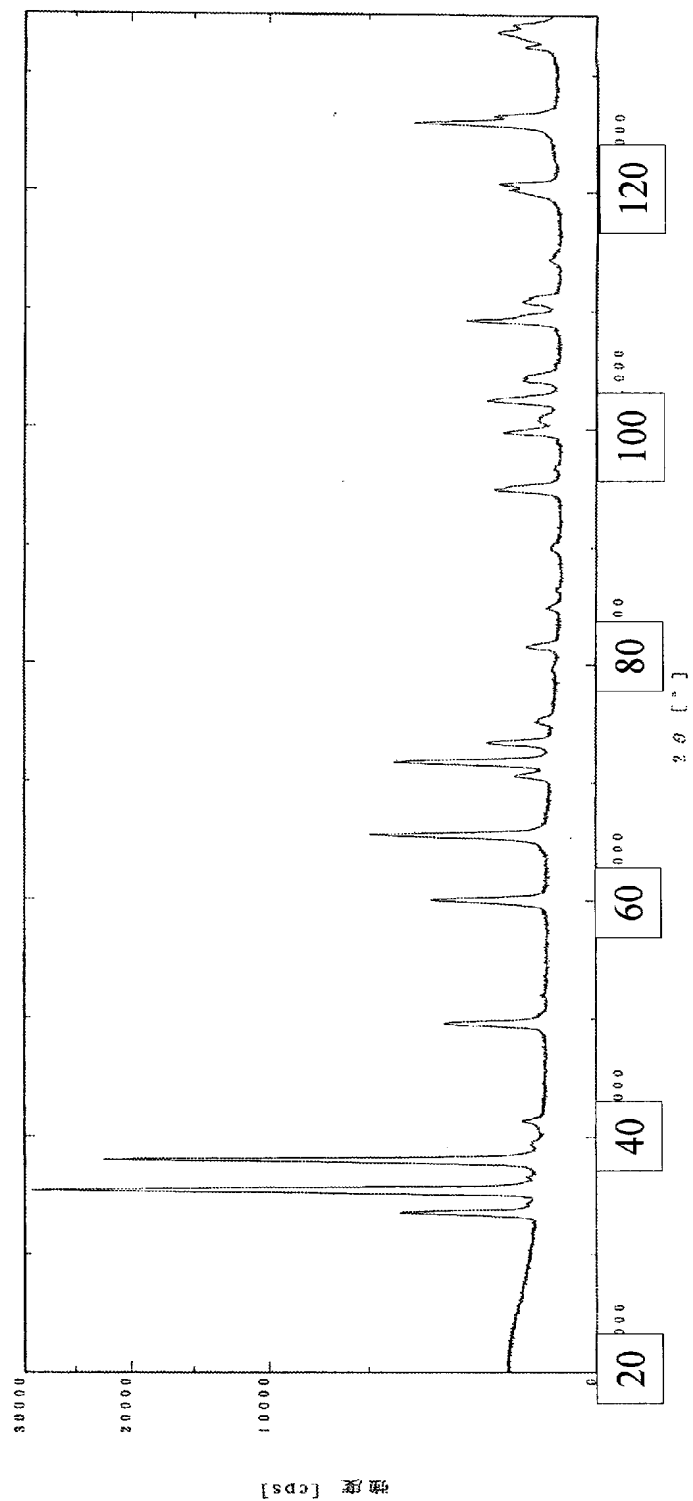
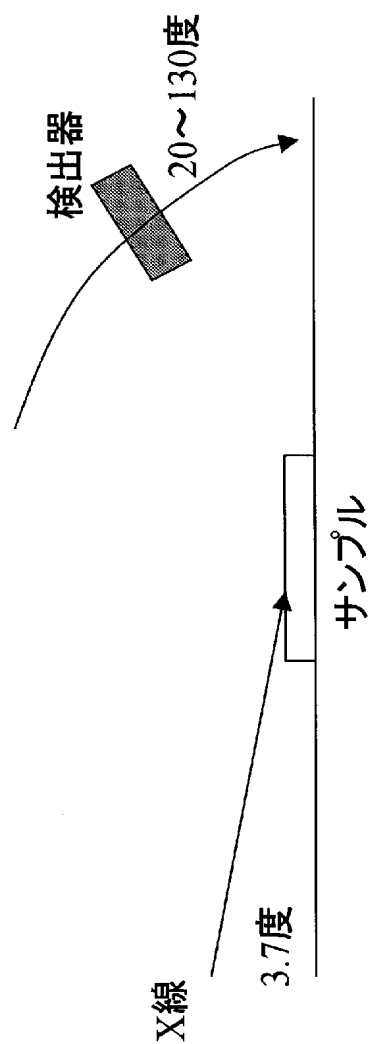


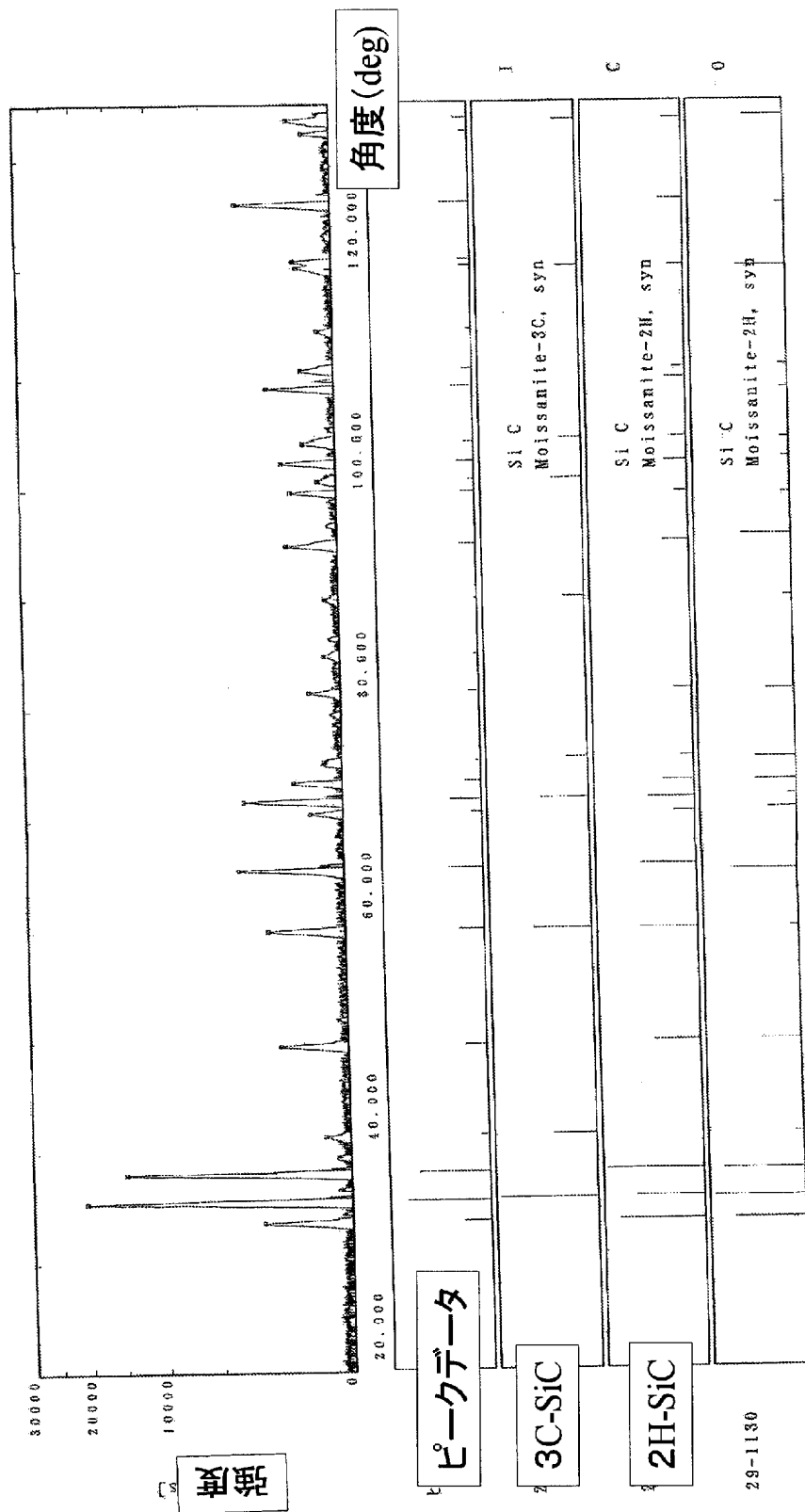
拡大図



粉末X線回折







【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 低コストで、バルク状の大型の炭化珪素（ SiC ）単結晶を製造可能な製造方法を提供する。

【解決手段】 アルカリ金属フラックス中において、シリコン（ Si ）と炭素（ C ）とを反応させることにより、炭化珪素（ SiC ）単結晶を生成若しくは成長させる。前記フラックスとしては、リチウム（ Li ）フラックスが好ましい。この方法によれば、 1500°C 以下の低温条件であっても、炭化珪素（ SiC ）単結晶が製造可能である。炭化珪素（ SiC ）単結晶の一例を、図2の写真に示す。

【選択図】 図2

【書類名】	手続補正書
【整理番号】	2047560148
【提出日】	平成17年 2月17日
【あて先】	特許庁長官 殿
【事件の表示】	
【出願番号】	特願2004-380168
【補正をする者】	
【識別番号】	000005821
【氏名又は名称】	松下電器産業株式会社
【補正をする者】	
【識別番号】	504176911
【氏名又は名称】	国立大学法人大阪大学
【代理人】	
【識別番号】	110000040
【氏名又は名称】	特許業務法人池内・佐藤アンドパートナーズ
【代表者】	池内 寛幸
【電話番号】	06-6135-6051
【発送番号】	012101
【手続補正1】	
【補正対象書類名】	特許願
【補正対象項目名】	持分について証明する書面
【補正方法】	追加
【補正の内容】	
【提出物件の目録】	
【物件名】	持分契約書 1

【添付書類】



持分契約書

平成16年12月28日

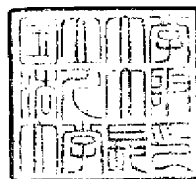
事件の表示 平成16年12月28日付特許願
出願番号 特願2004-380168
発明の名称 炭化珪素(SiC)単結晶の製造方法および
それにより得られた炭化珪素(SiC)単結晶
整理番号 2047560148

上記発明の特許を受ける権利の持分を、松下電器産業株式会社50%、国立大学法人大阪大学50%と定めたことに相違ありません。

大阪府門真市大字門真1006番地
松下電器産業株式会社
代表者 中村 邦夫



大阪府吹田市山田丘1番1号
国立大学法人大阪大学
代表者 学長 宮原 秀夫



出願人履歴

0 0 0 0 0 5 8 2 1

19900828

新規登録

大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地

松下電器産業株式会社

5 0 4 1 7 6 9 1 1

20040702

住所変更

大阪府吹田市山田丘 1 番 1 号

国立大学法人大阪大学